

GEL-FORM ELECTROLYTE MADE OF ETHER COMPOUND, AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME

Patent number: JP2002063813
Publication date: 2002-02-28
Inventor: TABUCHI MASAHITO; MIURA KATSUTO; NAKAMURA
SEIJI; WADA YOSHIHIKO
Applicant: DAISOW CO LTD
Classification:
- international: H01B1/06; H01L31/04; H01M6/18; H01M10/40;
H01M14/00
- european:
Application number: JP20000250688 20000822
Priority number(s): JP20000250688 20000822

Abstract of JP2002063813

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochemical element that has sufficient ionic conductivity and is free of liquid leakage and superior long-term stability, by using an electrolyte that is stable with respect to metal lithium and will not cause the sealer to deteriorate. **SOLUTION:** An electrochemical element is made by using an ether compound, a compound which forms a network structure, for example, a cross-linking polymer compound and an oil-gelling agent and a gel electrolyte, capable of being formed by electrolyte salt compounds. The ether compound shows a liquid nature at 25 deg.C but has a very high boiling point and has a structure of oligoethyleneoxide. The electrolyte made of this compound is free of liquid leakage and is superior in ionic conductivity, and by using this an electrochemical element having long-term stability is provided.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-63813

(P2002-63813A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 M 6/18	E 5 G 3 0 1
H 0 1 M 6/18		10/40	B 5 H 0 2 4
10/40		14/00	P 5 H 0 2 9
14/00		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-250688(P2000-250688)

(22) 出願日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 田淵 雅人

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

ダイソー株式会社内

(72) 発明者 三浦 克人

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

ダイソー株式会社内

(72) 発明者 中村 誠司

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

ダイソー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エーテル化合物からなるゲル電解質及びそれを用いた電気化学素子

(57) 【要約】

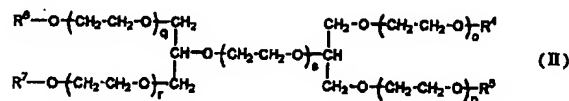
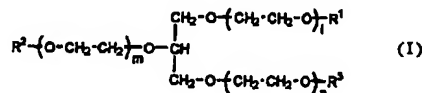
【課題】 十分なイオン伝導性と、液漏れの心配がなく、長期安定性に優れた電気化学素子を提供する。特に金属リチウムに対して安定な電解質及びシール剤を劣化しない電解質を用いる。

【解決手段】 エーテル化合物と、ネットワーク構造を形成する化合物、例えば架橋型高分子化合物やオイルゲル化剤、および電解質塩化合物から構成されるゲル電解質を用いて電気化学素子を作製する。エーテル化合物は25℃で液体性質を示すが、非常に沸点が高く、オリゴエチレンオキシド構造を有する。これからなるゲル電解質は、液漏れの心配がなく、イオン伝導性に優れており、これを用いることにより長期安定性に優れた電気化学素子を提供できる。

【特許請求の範囲】

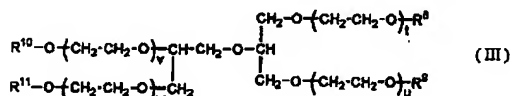
【請求項1】 式(I)、式(II)、及び式(III)からなる群より選ばれたエーテル化合物を含有してなることを特徴とするゲル電解質。

【化1】



〔R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基より選ばれる基である。o、p、q、r、s、は0～12である。但し、o、p、q、r、sの全てが同時に0であることはない。〕

【化3】



〔R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基より選ばれる基である。但し、R¹⁰は水素原子であってもよい。t、u、v、wは0～12である。但し、t、u、v、wの全てが同時に0であることはない。〕

【請求項2】 エーテル化合物が25℃で液体であることを特徴とする請求項1に記載のゲル電解質。

【請求項3】 ゲル電解質のネットワーク構造を形成する化合物として架橋型高分子化合物またはオイルゲル化剤を用いた請求項1または2に記載のゲル電解質。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のゲル電解質を用いることを特徴とするリチウム電池。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載のゲル電解質を用いることを特徴とする光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、高イオン伝導性を有するエーテル化合物からなるゲル電解質に関する。更に、そのゲル電解質を用いたリチウム電池ならびに光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、リチウム電池を構成する電解質には、イオン伝導性の点から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどのカーボネート化合物が用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあることが問題視されている。そのため、最近ポリマーとそれらの電解液を組み合わせたゲル状の高分子固体電解質が開発されてきてい

〔R¹、R²、R³は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基より選ばれる基である。但し、R²は水素原子であってもよい。l、m、nは0～12である。但し、l、m、nの全てが同時に0であることはない。〕

【化2】

る。そこでは、電解液がポリマーゲルの中に拘束されているため、液の漏れや枯渇は多少は改善されている。更に、負極にリチウム金属を用いた場合は、カーボネート化合物はリチウム金属と反応し、リチウム金属表面に炭酸リチウムが析出するため、耐久性を短くするという欠点があった。

【0003】また、最近注目されている太陽電池に使われる光電変換素子用のイオン伝導体としても、カーボネート化合物が用いられているが、シール剤の溶解、膨潤を招きやすいという課題があった。

【0004】これらの問題点に対しては、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル化合物は比較的良好である。しかしながら、ゲル電解質においても、低沸点のエーテル化合物では蒸発による液の枯渇による性能安定性の低下を免れない。

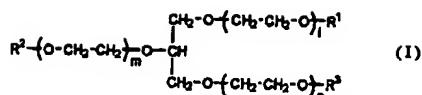
【0005】そこで、高沸点の直鎖状エーテル化合物を用いる方法（特開平5-120912）が提案されているが、高沸点の直鎖状エーテル化合物は、室温以下では結晶性が高いためイオン伝導性は著しく低下する。

【0006】

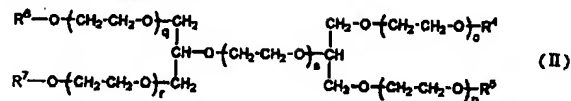
【課題を解決するための手段】本発明者らは、式(I)、式(II)、及び式(III)からなる群より選ばれたエーテル化合物を含有してなることを特徴とするゲル電解質を用いることにより前記問題点を解決できることを見いだした。該エーテル化合物と、ネットワーク構造を形成する化合物、および電解質塩化合物から構成されるゲル電解質が、広い温度範囲で優れたイオン伝導性を示すことを見出し、従来の電解液と比較して、このエーテル化合物の沸点は非常に高いために蒸発による液の枯渇の心配がなく、金属リチウムに対して安定であるためリチウム電池、光電変換素子用の電解質として有用であることを見出して本発明を完成した。すなわち、本発明は、充分なイオン伝導性と優れた安定性を有する電解質を用いることにより、長期安定性に優れた電気化学素子を提供する。

【0007】

【化4】



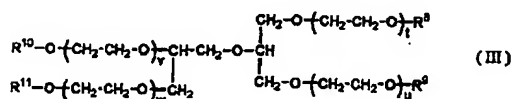
【0008】 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基より選ばれる基であ



【0010】 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基より選ばれる基である。o、p、q、r、sは0～12である。但し、o、p、q、r、sの全てが同時に0であることはない。】

【0011】

【化6】



【0012】 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基より選ばれる基である。但し、 R^{10} は水素原子であってもよい。t、u、v、wは0～12である。但し、t、u、v、wの全てが同時に0であることはない。】

【0013】本発明に係るゲル電解質は、式(I)、式(II)、及び式(III)からなる群より選ばれたエーテル化合物と、ネットワーク構造を形成する化合物と、電解質塩化合物とからなることを特徴とする。ここで式(I)、式(II)、及び式(III)で表されるエーテル化合物を2つ以上併用しても良い。本エーテル化合物は25℃で液体である事が望ましく、特に式(I)の化合物で分子量が200～600のものが望ましい。分子量が200未満であると蒸気圧が高くなり、600を越えると粘性が高くなる。

【0014】本発明では、ネットワーク構造を形成する化合物を用いた電解質をゲル電解質と称し、ネットワーク構造を形成する化合物は、有機溶媒をネットワークの中に閉じこめる効果があり、溶媒保持ならびに機械的強度に優れている。本発明において、ネットワーク構造を形成する化合物としては、架橋型高分子化合物ならびにオイルゲル化剤などが挙げられる。

【0015】架橋型高分子化合物としては、高分子化合物自体が電解液に膨潤してイオン伝導性を示すものを用いることができる。電解液に膨潤してイオン伝導性を示す高分子化合物としては、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアルキレンオキシド（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド）、ポリアクリロニトリル、ポリフォスフェゼン、ポリシロキサンなどの構造を有し、側鎖にオリゴアルキレンオキシド構造を有する共重合体等からなる高分子化合物などが

る。但し、 R^2 は水素原子であってもよい。l、m、nは0～12である。但し、l、m、nの全てが同時に0であることはない。】

【0009】

【化5】

挙げられる。その中でも特にオリゴアルキレンオキシド構造を主鎖及び／又は側鎖として有するものが好ましい。本発明では、主鎖及び／又は側鎖にオリゴエチレンオキシド構造を有する高分子化合物がイオン伝導性が良好なため好ましく、本オリゴエチレンオキシド構造を有する高分子化合物の架橋前重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ であると膨潤しやすく更に好ましい。

【0016】架橋型高分子化合物としては、メタクリレート基、アクリレート基、ビニル基、アリル基、などの重合性基を多官能有する高分子化合物などを用いることができる。またこれらの高分子化合物に架橋構造を持たせるためには、オリゴアルキレンジメタクリレート、オリゴアルキレングリコールジアクリレート、アルキルジアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、などの多官能性基を有する架橋剤を併用することができる。これらの架橋剤を用いることにより、ゲル化が促進し、得られる架橋型高分子化合物の機械的強度は向上する。

【0017】前述の高分子化合物は、一般的な高分子合成法の一つであるラジカル重合によってゲル化させて架橋型高分子化合物を得ることができる。高分子化合物は、加熱、光、電子線、および電気化学的な方法でゲル化することができる。加熱によってゲル化させる場合に好ましく用いられる重合開始剤は、1、1-ビス（ α -ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、ジ- α -ブチルパーオキシド、 α -ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化物系開始剤、2，2'-アゾイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）などのアゾ系開始剤等である。開始剤の添加量は開始剤の種類により異なるが、通常、高分子化合物と架橋剤の総量100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲である。

【0018】架橋型高分子化合物としては、水酸基、アミノ基、カルボニル基などの反応性基を多官能有する高分子化合物を用いることができる。この場合、架橋構造を形成する目的として、エポキシ基、イソシアネート基などの多官能性基を有する架橋剤を併用することができるが、これらに限定されるものでない。ゲル化方法としては、加熱縮合反応法を用いることが一般的である。

【0019】重合性モノマーと電解液とを含む混合物を

電極に含浸させ、次いで、該モノマーを重合させてゲル電解質を製造することができる。モノマーを重合させて得られる架橋型高分子化合物としては、オリゴアルキレングリコールジメタクリレート、オリゴアルキレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの多官能性基を有するモノマーの少なくとも一種を重合させたものを用いると、良好なイオン伝導性を示すゲル電解質が得られるため好ましい。重合性モノマーは、加熱、光、電子線、および電気化学的な方法で重合することができる。

【0020】エーテル化合物と架橋型高分子化合物の配合割合は任意であるが、通常、エーテル化合物100重量部に対して、架橋型高分子化合物が1〜50重量部である。

【0021】エーテル化合物は分子中にエーテル基という極性基を有する化合物であるため、オイルゲル化剤を用いてゲル状態にすることができる。オイルゲル化剤とは、非水系有機溶媒に配合して得られる混合物を、室温よりも高い温度に加熱すると均一な溶液を形成し、この溶液を室温付近まで冷却するとゲル状組成物を形成する物質をいう。

【0022】オイルゲル化剤は、例えば、「高分子加工」第45巻第1号第21〜26頁(1996年)に記載されているように、既に、種々のものが知られており、特に、限定されることなく、いずれでも用いることができるが、好ましい具体例として、例えば、12-ヒドロキステアリン酸、N-ラウロイル-L-グルタミン酸- α 、 γ -ビス-n-ブチルアミド、1, 2, 3, 4-ジベンジリデン-D-ソルビトール、ジアルキルリン酸アルミニウム、2, 3-ビス-n-ヘキサデシロキシアントラセン、トリアルキルシス-1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボキシアミドなどが挙げられる。

【0023】オイルゲル化剤の配合量は、混合するエーテル化合物と電解質塩化合物からなる混合液への溶解度を限度として任意に選択することができる。一般にオイルゲル化剤の配合量が多いほど、更に高温域、40℃以上の温度下でさえゲル状を保持することができる。しかし、配合量が多すぎると、イオン伝導度が低下する場合がある。オイルゲル化剤の配合量は、エーテル化合物100重量部に対して0.1〜10重量部が好ましい。

【0024】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のエーテル化合物に可溶なものならば、いずれでもよいが、以下に挙げるものが好ましく用いられる。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジニウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオ

ン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $\text{R}^{12}\text{SO}_3^-$ 、 $\{(\text{R}^{12}\text{SO}_2)(\text{R}^{13}\text{SO}_2)\text{N}\}^-$ 、 $\{(\text{R}^{12}\text{SO}_2)(\text{R}^{13}\text{SO}_2)(\text{R}^{14}\text{SO}_2)\text{C}\}^-$ 、及び $\{(\text{R}^{12}\text{SO}_2)(\text{R}^{13}\text{SO}_2)\text{Y}\}^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。

【0025】但し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、およびYは電子吸引力性基である。好ましくは R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、又はトリアルキルアンモニウム基である。 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は各々同一であっても、異なってもよい。

【0026】金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。この陽イオンは使用する用途によって好ましい種が異なる。たとえば、本発明の方法を用いてリチウム電池を製造する場合は、添加する電解質化合物としてリチウム塩を用いることが好ましい。特に、リチウム二次電池を製造する場合、広い電位領域を使用するため、電解質化合物として電気化学的に安定なリチウム塩が好ましく、この例として、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などのフルオロアルキルスルホン酸リチウム塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のスルホニルイミドリチウム塩、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 を挙げることができる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種以上併用することは自由である。

【0027】本発明において、前述の電解質塩化合物の使用量は、エーテル化合物とネットワーク構造を形成する化合物の混合物100重量部に対して、1〜50重量部、例えば2〜40重量部であってよい。

【0028】前述で示されたゲル電解質は正極の活物質および負極活物質としてのリチウム金属に安定であり、その性質を利用したリチウム電池の作製が可能である。本発明の電池をリチウム一次電池として構成する場合、正極活物質としては MnO_2 又は $(\text{CF})_n$ 等を使用することが出来る。また、リチウム二次電池として構成する場合、正極活物質としては、 MnO_2 等のマンガ酸化化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等のバナジウム酸化合物、リチウム-コバルト複合酸化合物、リチウム-ニッケル複合酸化合物等の無機系材料、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリアズレン等の有機系材料を使用することが出来る。負極活物質としては、リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物等の使用が可能である。

【0029】エーテル化合物とネットワーク構造を形成

する化合物の混合物に電解質塩化合物を溶かし、キャスト、コーティング等の方法でガラス基板、ポリテトラフルオロエチレン基板等にキャストした後、ゲル化反応を行い、得られたゲル電解質フィルムを正極、負極で挟むことが可能である。また、エーテル化合物とネットワーク構造を形成する化合物の混合物に電解質塩化合物を溶かし、キャスト、コーティング等の方法により、正極、負極上に液流失防止のガイドを設けて直接電解液を塗布し、これをゲル化させ、電解質層を形成してもよい。ここで負極へ電解質を塗布する場合は不活性ガス雰囲気中又は乾燥空気中での作業が必要である。負極に反応性の高いリチウム金属を使用する場合には、作業中にリチウムの腐蝕などによる電極の劣化が生じやすいので、正極上に塗布することが好ましい。

【0030】更に本発明に係るエーテル化合物と電解質塩化合物とからなる電解液と、ネットワーク構造を形成する化合物とからなるゲル電解質は容易に太陽電池用の光電変換素子に利用することができる。光電変換素子として用いる場合は、電解質塩化合物としては酸化還元対を用いることが好ましい。本発明でいう酸化還元対とは、可逆的酸化還元反応を行う一対の化合物で、酸化体・還元体を独立に系内に添加したとき、速やかに電気化学的平衡に達するような物質を意味する。酸化還元対は、ヨウ素-ヨウ素化合物の組み合わせまたは臭素-臭素化合物の組み合わせである。

【0031】ヨウ素-ヨウ素化合物の組み合わせの酸化還元対は、例えば I_2 と LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物の組み合わせ、または I_2 とアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩もしくはそれらを側鎖に持つ高分子化合物等の組み合わせにより構成されることが好ましい。

【0032】臭素-臭素化合物の組み合わせの酸化還元対は、例えば Br_2 と $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 KBr 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ 等の金属臭化物、あるいは、 Br_2 とアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなどの4級アンモニウム化合物の臭素塩またはそれらを側鎖に持つ高分子化合物等の組み合わせにより構成されることが好ましい。

【0033】酸化還元対の混合割合は、任意に選択することが出来る。一般に酸化還元対の混合量が多いほど高いイオン伝導度を示す電解質を得ることが出来る。しかし、混合量が多すぎると、イオンの解離が起こりにくくなり、伝導度が低下してくる。また、酸化還元対の平衡電位が問題になる場合は、必要な平衡電位が得られるよう混合量を調整することができる。

【0034】上記酸化還元対の使用量は、エーテル化合物とネットワーク構造を形成する化合物の混合物100重量部に対して1~50重量部、例えば5~35重量部であってよい。酸化還元対におけるヨウ素：ヨウ素化合物

(および臭素：臭素化合物)のモル比は、1：5~5：1が好ましい。

【0035】光電変換素子とは、電極間の電気化学反応を利用して、光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子である。この光電変換素子に光を照射すると、一方の電極で電子が発生し、電極間に設けられた電線を通して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中の酸化還元対を還元する。還元された酸化還元対は、電解質中を陰イオンとして一方の電極から他方の電極へ移動して、他方の電極に達し自らは酸化体に戻ることで、電子を他方の電極に戻す。このようにして、本発明の光電変換素子は、光エネルギーを電気エネルギーに変換できる素子である。

【0036】本発明における光電変換素子は、エーテル化合物を含むゲル電解質および一対(2つ)の電極を有してなる。電極としては、ガラス板(光を透過する透明基板)に付着された導電体が挙げられる。電極を有するガラス板は、金属、炭素、もしくは金属酸化物などの導電性材料をコーティングしたガラス板であってよい。この中でもインジウムスズ複合酸化物をコーティングした表面が導電性のガラスが好ましい。

【0037】電極に酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カリウム、タンタル酸カリウム、酸化タングステン、酸化鉄などの酸化物半導体、硫化カドミウム、 $CdTe$ 、ケイ素、フタロシアニン、ポリチエニレン、ポリピロール、ポリアニリンなどの半導体微粒子、これらの半導体微粒子を色素や他の無機物で増感したものなどを一層または二層以上担持させると、より好ましい光電変換素子が得られる。すなわち、本発明の光電変換素子は、エーテル化合物よりなるゲル電解質、半導体(例えば、 n 型半導体または p 型半導体)を含んでなる1つの電極、半導体(例えば、 p 型半導体または n 型半導体)または金属である1つの対電極を有してなるよい。

【0038】電極に担持する半導体としては、酸化物半導体が好ましく、特に、酸化チタンまたは色素で増感した酸化チタンが、安定性、安全性、価格の点から好ましい。色素としては、有機金属錯体、例えばルテニウム-ビピリジン錯体、特にシス-ジチオシアナート- N 、 N' -ビス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II) (cis - di thiocyanato- N , N' -bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II))を用いることができる。

【0039】半導体微粒子を表面が導電性のガラス上に塗設する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を表面が導電性のガラス上に塗布する方法が挙げられる。半導体微粒子の分散液を調製する方法としては、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法などが挙げられる。分散液としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセ

トニトリルなどの有機溶媒が挙げられる。

【0040】半導体微粒子は表面が導電性のガラス上に塗布した後に電気的な粒子同士の密着性、またガラスとの密着性を高めるために焼成することが好ましい。好ましい焼成温度範囲は50～700℃である。

【0041】半導体微粒子に色素を吸着させるには色素溶液中に乾燥した半導体微粒子を浸漬する方法が一般的である。半導体微粒子を表面が導電性のガラス上に塗布した後に吸着させる場合は、半導体を表面が導電性のガラス上に塗布し焼成した後に色素を吸着させるのが好ましい。

【0042】本発明のゲル電解質は、エーテル化合物、ネットワーク構造を形成する化合物、重合開始剤（架橋型高分子化合物の場合）、酸化還元対からなる溶液を調製し、色素を担持した電極上に溶液状の電解質層を塗布法、浸漬法、含浸法などにより形成させて、その後ゲル化させることにより作製することが好ましい。

【0043】電解質として、酸化還元対を用いる場合には、酸化還元対の一方、特に還元状態の化合物がラジカル重合禁止剤として働き、ゲル化を阻害する場合がある。そこで本発明においては、酸化還元対の一方とモノマーとを多孔性物質中に含浸させ、次いで適当な方法で重合させ、次いで、前記の酸化還元対の残る一方を吸収させて、電極上にゲル電解質を存在させる方法が好ましい。例えば、酸化還元対として、ヨウ素とヨウ素化合物とを用いる場合、ヨウ素は、ラジカル重合禁止剤として働くため、まずヨウ素化合物とエーテル化合物、前述の架橋型高分子ゲル化合物を構成する高分子化合物あるいはモノマー類、重合開始剤からなる溶液を電極上に塗布あるいは含浸させて、次いでゲル化させる。次にこのようにして得られたものをヨウ素と共に密閉容器中に置くと、容器中に拡散したヨウ素が架橋型高分子ゲル化合物中に吸収され、あらかじめ混合したヨウ素化合物と酸化還元対を形成して、本発明の複合体を製造することができる。また、本発明の複合体を光電変換素子に適用する場合には、光電変換素子を構成する対電極に酸化還元対の残る一方を塗布あるいは蒸着などの方法により担持させておくこともできる。

【0044】光電変換素子に本発明のゲル電解質を用いた複合体を用いると、優れたイオン伝導性を有しかつ電気的接続が良好であるため、電解質溶液を用いた場合と同様に良好な変換効率を有する光電変換素子を得ることができる。さらに、エーテル化合物はシール剤に対しても安定であり、また電解液の蒸気圧が低いため、液の枯渇や液漏れなどの心配が無く長期安定性が向上する。

【0045】本発明は、リチウム電池用の電解質、ならびに太陽電池、光センサー用の光電変換素子として使用

できる。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0047】合成例1

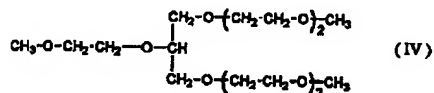
<エーテル化合物(IV)の合成>

(工程1) ジエチレングリコールモノメチルエーテル360g(3.0モル)にペレット状のNaOH 44.0g(1.1モル)を加え、70℃で攪拌しながら、2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル 176g(1.0モル)を少量ずつ滴下した。滴下終了後、約1時間攪拌した後室温で放冷した。その後、塩酸で中和し、析出した塩をろ過し、濃縮した後、減圧蒸留により精製し、1,3-ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2-プロパノール222g(収率75%)を得た。蒸留温度は171～175℃/0.8mmHgであった。

(工程2) 工程1で選られた1,3-ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2-プロパノール 100g(0.34モル)にペレット状のNaOH 20.4g(0.51モル)を加え、60℃で攪拌しながら、2-クロロエチルメチルエーテル 48.2g(0.51モル)を少量ずつ滴下した。滴下終了後、約2時間攪拌し、析出した塩をろ過し、濃縮した後、減圧蒸留により精製し、1,3-ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2-(2-メトキシエトキシ)プロパン(IV) 102g(収率85%)を得た。蒸留温度は155～161℃/0.2mmHgであった。

【0048】

【化7】

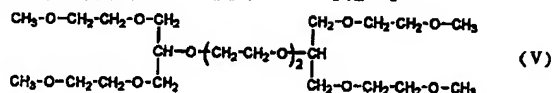


【0049】合成例2

<エーテル化合物(V)の合成>合成例1の工程1と同様の方法で合成した1,3-ビス(2-メトキシエトキシ)-2-プロパノール 100g(0.48モル)にペレット状のNaOH 9.6g(0.24モル)を加え、70℃で攪拌しながら2-クロロエチルエーテル 11.4g(0.08モル)を少量ずつ滴下した。滴下終了後、約2時間攪拌した後、室温で放冷した。その後、析出した塩をろ過し、濃縮した後、減圧下(180℃/0.1mmHg)で低沸物を除いて、(V)式の化合物 31.2g(収率80%)を得た。

【0050】

【化8】



【0051】合成例3

＜ポリエーテル共重合体(VI)の合成＞内容量3Lのガラス製4つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒としてトリブチル錫クロライド0.1g及びトリブチルホスフェート0.3gを250℃で20分間加熱して得られた有機錫-リン酸エステル縮合物と水分10ppm以下に調整した2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル300g、アリルグリシジルエーテル15g及び溶媒としてヘキサン2,000gを仕込み、エチレンオキシド75gはグリシジルエーテル化合物の重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションにより生成物を取り出した後、減圧下40℃で24時間乾燥することによって、ポリエーテル共重合体(VI)340gを得た。1H-NMRスペクトルから求めたこの共重合体のモノマー換算組成は、2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル：エチレンオキシド：アリルグリシジルエーテル=49：51：1モル%、またゲルパーミュエションクロマトグラフィによる重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で125万であった。

【0052】実施例1

＜ゲル電解質フィルムの作製＞エーテル化合物(IV)8.0g、ポリエーテル共重合体(VI)2.0g、架橋剤としてジエチレングリコールジメタクリレート(日本油脂株式会社製 プレンマーPDE-100)0.10g、およびベンゾイルパーオキシド0.020gとの混合物に、電解質塩 LiClO_4 を、全体のエーテル系酸素原子に対して5モル%を添加して均一にした。この混合液を10分間真空脱気し、ポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、不活性ガス雰囲気中、80℃で3時間加熱して、厚み約0.20mmのゲル電解質フィルムを得た。このフィルムを10mmφの円盤状に打ち抜き、伝導度測定ホルダーに設けられた電極にはさみ、インピーダンスアナライザーにて、印加電圧10mV、周波数範囲5Hz～13MHzの交流法を用い、複素インピーダンスプロットよりイオン伝導度 σ を算出した。イオン伝導度は25℃で、 $5.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0053】実施例2

＜正極の作製方法＞ LiCoO_2 粉末85gに対してアセチレンブラック12gとポリフッ化ビニリデン共重合体(アトケム社製カイナ-2801)13g、ジメチルホルムアミド30gをディスパーを用いて混合した後、アルミニウム箔(厚さ25 μm)上に均一に塗布し、脱溶媒させた。さらに、これを加圧成形し、真空加熱(100℃)下で十分に脱溶媒し、ロールプレスで圧延し、厚さ80 μm の正極を作成した。

【0054】実施例3

＜リチウム電池の組立と充放電試験＞実施例1で調製し

たゲル電解質フィルム、負極としてリチウム金属箔(厚さ0.10mm)、及び上記正極を張り合わせて二次電池を構成した。電池の組立作業はアルゴンガス雰囲気グローブボックス中で行った。組上がったセルを50℃の恒温槽で16時間保持した後、10℃、60℃で電池の充放電特性を調べた。電圧2.8V～4.1Vの間で4.1Vまで電流密度0.10mA/cm²で定電流(CC)、以後定電圧4.1V(CV)で充電を行った。次に電流密度0.10mA/cm²の定電流(CC)条件で4.1Vから2.8V迄放電した。初期容量は60℃で128mAh/g、10℃で90mAh/gを示した。このセルを50℃の恒温槽で二ヶ月間保存した後、充放電を行ったが、いずれの温度においても放電容量の低下はなかった。

【0055】実施例4

実施例1において、エーテル化合物(IV)8.0gに代えて、エーテル化合物(V)8.0gを用いること以外は、実施例1と同様の方法にてゲル電解質フィルムを得た。このフィルムのイオン伝導度は25℃で、 $4.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。このようにして得られたゲル電解質フィルムを用いて、実施例3と同様の方法にて、セルを組上げて充放電試験及び保存試験を行った。初期容量は60℃で125mAh/g、10℃で92mAh/gを示した。保存による放電容量の低下はなかった。

【0056】実施例5

エーテル化合物(IV)9.6gに、オイルゲル化剤として12-ヒドロキステアリン酸0.4gを添加した混合物に、 LiClO_4 を全体のエーテル系酸素原子に対して5モル%を添加して、これを60℃に加熱して均一にした。この混合物を、ポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、室温に冷却して、厚み約0.30mmのゲル電解質フィルムを得た。このフィルムのイオン伝導度は25℃で、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0057】比較例1

電解液に1.0mol/l- LiClO_4 /エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート(重量比1：1)の混合液を用い、負極としてリチウム金属箔、及び実施例2で作成した正極を用いてリチウム電池を組上げた。正負極、電解質層を重ねたのちアルミラミネートで外装するが、50℃保存することにより溶媒揮発により電解質層から液が抜けて密封セルが膨張してしまう。

【0058】比較例2

実施例1において、エーテル化合物(IV)8.0gに代えて、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート(重量比1：1)の混合液8.0gを用いること以外は、実施例1と同様に処理して、ゲル電解質フィルムを得た。このフィルムのイオン伝導度は25℃で、 $3.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。このようにして得られたゲル電解質フィルムを用いて、実施例3と同様の方法にて、セルを組

上げて充放電試験を行ったが、液漏れによる放電容量の著しい低下が認められた。

【0059】比較例3

実施例1において、エーテル化合物(IV) 8.0gに代えて、分子量574のポリエチレンオキシドジメチルエーテル8.0gを用いること以外は、実施例1と同様に処理して、ゲル電解質フィルムを得た。このフィルムのイオン伝導度は25℃で、 $8.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。このようにして得られたゲル電解質フィルムを用いて、実施例3と同様の方法にて、セルを組上げて充放電試験を行ったが、初期容量は60℃で130mAh/gであり、10℃では36mAh/gと非常に低かった。

【0060】実施例6

＜光電変換素子の組立と特性評価＞

(工程1) ITO(インジウムスズ酸化物)をスパッタ法によりコーティングした大きさ20mm×20mmの透明ガラス板(ガラス板の厚さ:2mm、ITO膜の厚さ:20μm)に酸化チタンのイソプロパノール懸濁液を塗布して、室温で1日間乾燥した後、450℃で30分間焼結して多孔質酸化チタン被膜(厚さ:10μm)を形成した。得られた多孔質酸化チタン被膜に、増感色素として、シス-ジチオシアナト-N, N'-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)のルテニウム-ビピリジン錯体のエタノール溶液を含浸させて、多孔質酸化チタン被膜10mm²あたり増感色素を100μg吸着させた。

【0061】(工程2) エーテル化合物(IV) 8.0g、ポリエーテル共重合体(VI) 2.0g、架橋剤としてジエチレングリコールジメタクリレート(日本油脂株式会社製 プレンマーPDE-100) 0.10g、ベンゾイルパーオキシド0.020g、およびヨウ化リチウムLiI 1.0gからなる溶液を、上記で得られた多孔質酸化チタン被膜上に塗布した。次に、これを10分間真空脱気して、溶液の脱気および多孔性物質中の気泡を除き溶液の浸透を促した後、80℃で3時間加熱してゲル化合物を形成させた。このようにして得られた物質をヨウ素雰囲気下に、30分間曝してゲル化合物中にヨウ素を拡散させた。

【0062】(工程3) 対電極として、白金をスパッタ法によりコーティングした透明ガラス(ガラス厚さ:2mm、白金膜の厚さ:20μm)に工程2と同様に溶液を塗布後、ゲル化を行い、ゲル電解質を形成させた。

(工程4) 工程2と工程3で作製した電極を圧着し、導電性ペースト(銀ペースト)によりリード線(銅線)を白金電極およびITO電極に取り付けて、次いで側面をエポキシ樹脂で封止した後、光電変換素子を得た。つまり、得られた光電変換素子は、図1に示すようなものであった。光電変換素子は、透明のガラス板1および6、ITO電極2および白金電極5、半導体層3およびゲル電解質層4を有する。光電変換素子の側面は、エポキシ

樹脂7で封止されている。電極2および電極5にはリード線8が接続されている。リード線8は、銀ペースト、カーボンペースト等の導電性ペーストによって電極2および5に取り付けられている。得られた光電変換素子は、三ヶ月間屋外暴露された後、AM1.5のソーラーシミュレータを光源として、86W/m²の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。本発明の光電変換素子の特性は、短絡電流が0.41mA/cm²であり、フィルファクター(曲線因子)が0.67であった。

【0063】実施例7

エーテル化合物(IV) 8.0gに代えて、エーテル化合物(V) 8.0gを用いること以外は、実施例6と同様に処理して、光電変換素子を得た。得られた光電変換素子は、三ヶ月間屋外暴露された後、AM1.5のソーラーシミュレータを光源として、86W/m²の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。本発明の光電変換素子の特性は、短絡電流が0.39mA/cm²であり、フィルファクターが0.66であった。

【0064】実施例6ならびに7の光電変換素子は、10℃から50℃の広い温度範囲において、安定な一定の電流を発生し続けた。これらのゲル電解質は、光照射により直流電流を継続して流し、光電変換素子が太陽電池として良好に機能していることがわかった。

【0065】比較例4

ゲル電解質の代わりに電解液として0.7mol/l-LiI/0.1mol/l-I₂/エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート(重量比1:1)の混合液を用い、ゲル電解質を使用しない以外は実施例6の工程1及び工程3と同様に作製した電極を用い、電極間にテフロン(登録商標)製のスペーサを用いて光電変換素子を得た。得られた光電変換素子は、三ヶ月間屋外暴露されると、液が枯渇した。シール剤としてエポキシ樹脂を使用するが、ジエチルカーボネートはエポキシ樹脂を冒しやすく、結果的に溶媒が抜けるという状態になる。

【0066】比較例5

実施例6において、エーテル化合物(IV) 8.0gに代えて、エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート(重量比1:1)の混合液8.0gを用いること以外は、実施例6と同様の方法にて光電変換素子を得た。得られた光電変換素子は、三ヶ月間屋外暴露されると、液が枯渇した。シール剤としてエポキシ樹脂を使用するが、ジエチルカーボネートはエポキシ樹脂を冒しやすく、結果的に溶媒が抜けるという状態になる。

【0067】比較例6

実施例6において、エーテル化合物(IV) 8.0gに代えて、分子量574のポリエチレンオキシドジメチルエーテル8.0gを用いること以外は、実施例6と同様に処理して、光電変換素子を得た。得られた光電変換素子は、三ヶ月間屋外暴露された後、AM1.5のソーラーシミュレータを光源として、86W/m²の光を照射

して、電流・電圧特性を測定した。本発明の光電変換素子の特性は、短絡電流が $0.15\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、フィルファクターが 0.45 であった。この光電変換素子は、 20°C 以下になると、著しく電流・電圧特性が低下した。

【0068】

【発明の効果】本発明のエーテル化合物は沸点が高く、またリチウム金属に対して安定であるため、炭酸エステル系の電解液と比べて安全性やハンドリング性の面で優れている。したがってエーテル化合物からなるゲル電解質はリチウム電池への応用、更に電解液保持性が非常に高くしかも封止材を冒さないで液漏れしないので光電

変換素子などへの応用が期待される。

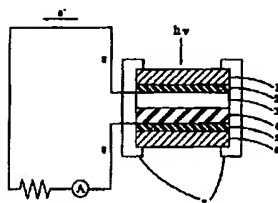
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例6で得られた光電変換素子の断面図である。

【符号の説明】

- 1、6：透明ガラス板
- 2：ITO電極
- 3：多孔質 TiO_2 層
- 4：高分子ゲル電解質層
- 5：白金電極
- 7：樹脂
- 8：リード線

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 和田 嘉彦

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
ダイソー株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14 CB13 FA04 FA06 GA03
5G301 CA08 CA16 CA30 CD01
5H024 AA01 AA02 AA03 AA07 AA09
AA12 CC04 FF23 GG01 HH11
5H029 AJ15 AK02 AK03 AK05 AK16
AL07 AL08 AL12 AM00 AM16
BJ04 BJ12 DJ09 HJ11 HJ14
5H032 AA06 AS16 CC17 EE04 EE14
EE20